



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102150314 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 26

(21) 申请号 200980135538. 0

(22) 申请日 2009. 09. 10

(30) 优先权数据

233366/2008 2008. 09. 11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/065845 2009. 09. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/029971 JA 2010. 03. 18

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

专利权人 国立大学法人静冈大学

(72) 发明人 藤波达雄 古贺达哉

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008/032795 A1, 2008. 03. 20, 说明书第 0027-0031 段, 0034-0036 段.

US 2006/0073391 A1, 2006. 04. 06, 说明书第 0051 段.

JP 特开平 11-26017 A, 1999. 01. 29, 全文.

审查员 司莉敏

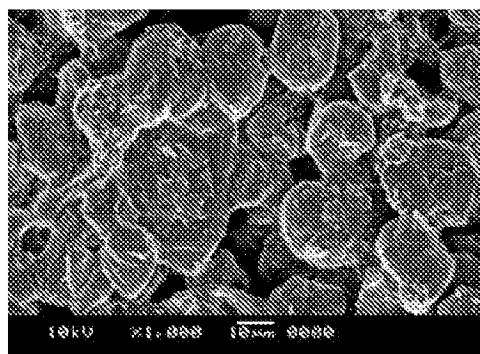
权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

电解液和其用途

(57) 摘要

本发明提供的电解液, 含有以 BF_3^- 环状醚配合物为主成分的溶剂和支持电解质, 例如优选上述环状醚是选自可具有取代基的四氢呋喃和可具有取代基的四氢吡喃中的一种或两种以上的电解液。



10 μm

1. 一种电化学器件,是使用具有石墨结构的碳材料作为活性物质,并且具有含有溶剂和支持电解质的电解液的电化学器件,所述溶剂中的 50 质量 % 以上是环状醚与 BF_3 配位而成的 BF_3 - 环状醚配合物。
2. 如权利要求 1 所述的电化学器件,所述环状醚是选自可具有取代基的四氢呋喃和可具有取代基的四氢吡喃中的一种或两种以上。
3. 如权利要求 2 所述的电化学器件,所述环状醚是四氢吡喃。
4. 如权利要求 2 所述的电化学器件,所述环状醚是 2- 甲基四氢呋喃。
5. 如权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的电化学器件,所述支持电解质是锂盐,作为锂二次电池而构成。

电解液和其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及可以作为锂二次电池等电化学器件的构成要素的电解液。

[0002] 此外,本申请基于 2008 年 9 月 11 日提出的日本专利申请 2008-233366 号要求具有优先权,将该申请的全部内容作为参考引入到本说明书中。

背景技术

[0003] 一般在电池等电化学器件中使用的电解液优选具有不易被氧化和还原的性质。换言之,优选电位窗 (potential windows) 宽的电解液。例如过去作为锂二次电池中使用的电解液,使用在碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯等碳酸酯系溶剂中溶解了锂盐 (支持盐) 的电解液,但从提高锂二次电池的性能方面考虑,期待使用比这种碳酸酯系溶剂更不易被氧化的溶剂的电解液。

[0004] 三氟化硼 (BF_3), 硼原子与 3 个强吸电子性的氟原子结合,从而显示出强酸性。有机分子与构成 BF_3 的硼的空轨道配位而成的 BF_3 配合物,由于该配合物的 BF_3 部所具有的强吸电子性,将上述配位的有机分子的电子向硼原子侧牵拉,由此期待可以提高该有机分子的耐氧化性。在日本专利申请公开 2008-94825 号公报 (专利文献 1) 中记载了,含有二甲氧基乙烷等链状醚与 BF_3 配位而成的 BF_3 配合物作为溶剂的电解液。此外,日本专利申请公开平 11-149943 号公报、日本专利申请公开平 2000-138072 号公报 (专利文献 2 和 3) 仅使用了少量 BF_3 配合物作为电解液的添加剂, BF_3 配合物不是作为溶剂使用的。此外,日本专利申请公开平 02-262270 号公报 (专利文献 4) 中记载了具有下述有机电解液作为构成要素的电池:向在含有环状醚的有机溶剂中溶解了锂盐的有机电解液中,添加 BF_3 等具有 B-F 键的化合物,从而得到的有机电解液。但该电解液并不是利用 BF_3 等与醚的配合物。此外,专利文献 4 中记载了 BF_3 等可以与醚溶剂化,但溶剂化与配合物形成明显是不同的现象。

[0005] 专利文献 1:日本专利申请公开 2008-94825 号公报

[0006] 专利文献 2:日本专利申请公开平 11-149943 号公报

[0007] 专利文献 3:日本专利申请公开 2000-138072 号公报

[0008] 专利文献 4:日本专利申请公开平 02-262270 号公报

发明内容

[0009] 本发明人发现了,在以石墨作为负极活性物质的锂离子电池中,如果使用在链状醚与 BF_3 配位而成的配合物 (BF_3 -链状醚配合物) 中溶解有支持电解质的电解液,则该电池的充放电有时会使上述石墨的层结构受到损伤。这种石墨结构的损伤会造成锂离子电池的容量降低,成为该电池的耐久性受损的重要原因。此外,在仅含有少量 BF_3 -链状醚配合物作为添加剂的电解液的情况中观察不到上述石墨结构的损伤,上述石墨结构的损伤是使用以高比例含有该配合物作为溶剂的电解液才发现的新课题。

[0010] 本发明的目的在于提供使石墨结构不易损伤的、以 BF_3 配合物作为主溶剂的电解液。本发明的另外目的是提供该电解液的制造方法和具有该电解液的电池。

[0011] 本发明还提供了含有溶剂和支持电解质的电解液。上述溶剂以环状醚与 BF_3 配位而成的 BF_3 -环状醚配合物作为主成分。该 BF_3 -环状醚配合物显示出比单独的（即不构成 BF_3 配合物）环状醚更高的耐氧化性。因此使用上述配合物作为溶剂的主成分（即主溶剂）的电解液具有更宽的电位窗。这种电解液可以作为在各种电化学器件（例如电池）中使用的电解液。此外，在使用在 BF_3 -二甲醚配合物等链状醚配合物中溶解有支持电解质的电解液时可以观察到上述石墨损伤，而使用本发明所涉及的电解液则可以防止或减轻上述损伤。推测这是由于环状醚结构比链状醚结构体积大，因而 BF_3 -环状醚配合物不易进入石墨层间的缘故。因此，本发明所涉及的电解液特别适合于使用至少部分具有石墨结构的碳材料作为电极活性物质的电池（例如锂离子电池），此外还可以作为各种电化学器件的电解液使用。

[0012] 构成 BF_3 -环状醚配合物的环状醚为例如选自可具有取代基的四氢呋喃和可具有取代基的四氢吡喃中的一种或两种以上。优选形态之一是，上述环状醚是选自四氢呋喃（THF）、2-甲基四氢呋喃（2MeTHF）和四氢吡喃（THP）中的一种或两种以上。这些环状醚容易获得或合成。尤其是 2MeTHF 和 THP（特别是 THP）可以形成耐氧化性更优异的 BF_3 配合物，所以优选。

[0013] 本发明此外还提供具有本文公开的任一种电解液的电池（典型地是二次电池）。特别优选使用具有石墨结构的碳材料作为电极活性物质而构建出的电池。这种电池可以更好地发挥使用本发明的电解液所带来的效果（例如抑制石墨结构损伤的效果）。作为具有上述电解液的电池的优选例，可以列举出上述支持电解质为锂盐、以具有石墨结构的碳材料作为电极活性物质（典型地是负极活性物质）的锂二次电池。

[0014] 本发明此外还提供了制造本文公开的任一种电解液的方法。该方法包括下述工序：将不同于上述环状醚的被置换醚与 BF_3 配位而成的 BF_3 -被置换醚配合物（例如 BF_3 -乙醚配合物）和环状醚进行混合，然后从反应体系内除去上述被置换醚，从而得到上述 BF_3 -环状醚配合物；以及，将上述 BF_3 -环状醚配合物和上述支持电解质进行混合。使用该方法，可以利用任意的 BF_3 -被置换醚配合物（优选常温为液态，且容易获得或合成的配合物。）与目标的 BF_3 -环状醚配合物的结构所对应的环状醚之间的醚交换反应，轻松地合成 BF_3 -环状醚配合物。

附图说明

[0015] 图 1 为 BF_3 -THP 配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

[0016] 图 2 为 BF_3 -THP 配合物的 IR 谱图。

[0017] 图 3 为显示以 BF_3 -THP 配合物为主溶剂的电解液的离子导电率的图。

[0018] 图 4 为显示以 BF_3 -THF 配合物为主溶剂的电解液的离子导电率的图。

[0019] 图 5 为显示以 BF_3 -2MeTHF 配合物为主溶剂的电解液的离子导电率的图。

[0020] 图 6 为使用以 BF_3 -THP 配合物为主溶剂的电解液构建出的电池在充放电后石墨表面的 SEM 照片。

[0021] 图 7 为使用以 BF_3 -THF 配合物为主溶剂的电解液构建出的电池在充放电后石墨表面的 SEM 照片。

[0022] 图 8 为使用以 BF_3 -乙醚配合物为主溶剂的电解液构建出的电池在充放电后石墨

表面的 SEM 照片。

具体实施方式

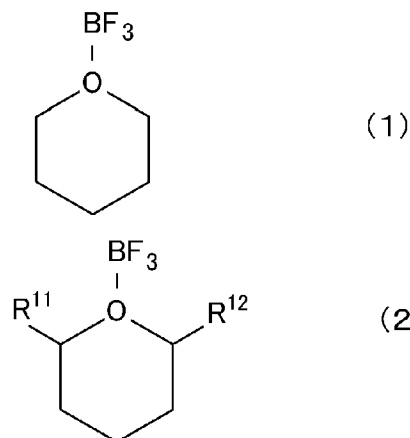
[0023] 下文中将对本发明的优选实施方式予以详细说明。此外，除本说明书中特别提及的内容以外，作为技术事项的用于实施本发明所必要的事项可以基于现有技术，当作本领域技术人员的设计事项理解。本发明可以基于本说明书中公开的内容和本领域中的技术常识来实施。

[0024] 本文公开的电解液特征在于以 BF_3 -环状醚配合物为主溶剂。换言之，构成电解液的溶剂中的主成分即 50 质量%以上是一种或两种以上的 BF_3 -环状醚配合物。这里， BF_3 -环状醚配合物是指具有 BF_3 部和环状醚部，构成该醚环的氧原子的孤对电子与 BF_3 部的硼原子的空轨道配位而成的配合物。该配合物的结构可以通过 ^{13}C -NMR 测定、 ^1H -NMR 测定等方法确定。环状醚和 BF_3 形成配合物（例如，不是仅仅溶剂化的状态）可以通过 NMR 谱图中的化学位移来确定。

[0025] 上述醚环是具有至少 1 个醚性氧作为环构成原子的结构部分。构成醚环的原子数优选为 5 ~ 8，更优选为 5 或 6。上述环状醚部还可以具有 2 个以上的醚性氧作为环构成原子，或者除了具有醚性氧以外，还具有硫 (S)、氮 (N) 等杂原子。作为上述环构成原子，优选具有 1 个醚性氧，其它为碳原子。可以是饱和环状醚和不饱和环状醚中的任一种，但更优选为饱和环状醚。上述醚环既可以具有与环结合的一个或二个以上的取代基，也可以没有该取代基。在具有取代基的情况中，作为该取代基的优选例，可以列举出碳原子数 1 ~ 6（优选为 1 ~ 3，更优选为 1 ~ 2，典型地是 1）的烷基和烷氧基。

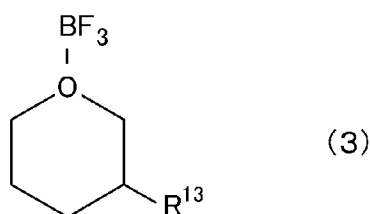
[0026] 上述 BF_3 -环状醚配合物可以为例如选自下述式 (1) ~ (6) 所示的化合物中的一种或两种以上。

[0027]



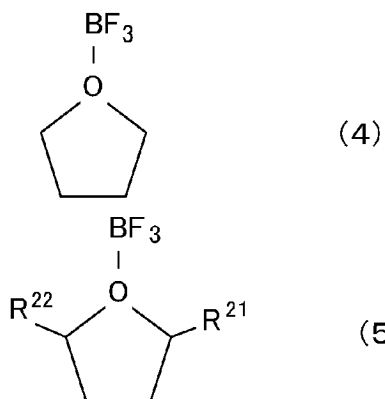
[0028] （式中， R^{11} 是选自碳原子数 1 ~ 3 的烷基和碳原子数 1 ~ 3 的烷氧基中的任一种， R^{12} 是选自氢原子、碳原子数 1 ~ 3 的烷基和碳原子数 1 ~ 3 的烷氧基中的任一种。）

[0029]



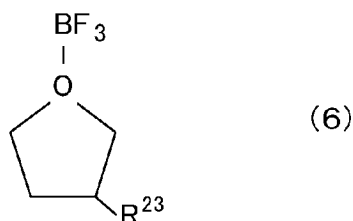
[0030] (式中的 R^{13} 是选自碳原子数 1 ~ 3 的烷基中的任一种。)

[0031]



[0032] (式中, R^{21} 是选自碳原子数 1 ~ 3 的烷基和碳原子数 1 ~ 3 的烷氧基中的任一种, R^{22} 是选自氢原子、碳原子数 1 ~ 3 的烷基和碳原子数 1 ~ 3 的烷氧基中的任一种。)

[0033]



[0034] (式中的 R^{23} 是选自碳原子数 1 ~ 3 的烷基中的任一种。)

[0035] 式 (1) 和式 (4) 那样的在醚环上不具有取代基的环状醚的 BF_3 配合物, 由于该环状醚容易得到, 所以在制造上较为有利。尤其是含有式 (1) 所示的 BF_3 -四氢吡喃配合物作为溶剂 (典型地是主溶剂) 的电解液, 可以成为氧化电位大于 5V 的电解液, 所以优选。这种电解液可以作为例如在 5V 级电池中使用的电解液。

[0036] 式 (2)、式 (3)、式 (5) 和式 (6) 那样的在醚环上具有一个或二个以上的取代基的环状醚的 BF_3 配合物, 与上述不具有取代基的环状醚的 BF_3 配合物相比, 环状醚部的体积大, 因此, 通过使用含有这种 BF_3 配合物作为溶剂 (典型地是主溶剂) 的电解液, 则可以以更高程度防止石墨的损伤。此外, 在不具有取代基的环状醚上引入取代基, 会使分子的对称性破坏, 结晶性降低, 由此使熔点降低。因此, 具有取代基的环状醚的 BF_3 配合物比不具有取代基的环状醚的 BF_3 配合物显示出更低的熔点。 BF_3 -环状醚配合物的熔点降低对于例如含有该配合物作为溶剂 (典型地是主溶剂) 的电解液的低温特性是有利的。此外, 通过引入上述取代基, 与不具有取代基的环状醚相比, 可以提高氧化电位。

[0037] 本文公开的构成电解液的 BF_3 -环状醚配合物可以通过例如, 向原料有机物 (典型地是目标配合物的结构所对应的环状醚) 中通入 BF_3 气来制造。

[0038] 此外, 作为上述 BF_3 -环状醚配合物的优选制造方法, 可以列举出下述方法: 将目

标 BF_3 -环状醚配合物所对应的环状醚、和不同于该环状醚的被置换醚与 BF_3 配位而成的 BF_3 -被置换醚配合物混合在一起,然后从反应体系内除去上述被置换醚的方法。该方法利用了 BF_3 -被置换醚配合物与环状醚之间的醚交换反应。该制造方法与通入 BF_3 气的上述方法相比,具有使用的材料容易操作的优点。

[0039] 以制造上述式(4)所示的 BF_3 -THP 配合物的情况为例来具体说明利用上述醚交换反应的制造方法。即,将 BF_3 -乙醚配合物(BF_3 -被置换醚配合物)和 THP(目标物结构所对应的环状醚)混合在一起,从而用 THP 置换 BF_3 -乙醚配合物的乙醚部,来合成目标物 BF_3 -THP 配合物。更具体地说,例如将 BF_3 -乙醚配合物和 THP 混合在一起(混合工序),将该混合物在惰性气体(例如氩气)氛围下搅拌,再在减压下加热,从反应体系内蒸馏除去乙醚(除去工序)。

[0040] 作为 BF_3 -被置换醚配合物,优选使用常温为液态的配合物。这里“常温为液态”是指在 25°C 下具有流动性的状态。这种 BF_3 -被置换醚配合物容易与环状醚(典型地是常温下为液态)混合,并且操作性较好,所以优选。 BF_3 -被置换醚配合物的醚部将通过上述除去工序从反应体系内除去(例如通过减压蒸馏除去),所以优选使用容易在该除去工序中除去的醚与 BF_3 配位而成的 BF_3 -被置换醚配合物。作为上述被置换醚,虽没有特殊限定,但优选沸点在例如 $-50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 范围的醚。此外,优选分子量在例如 $40 \sim 200$ (更优选为 $46 \sim 150$) 范围的被置换醚。

[0041] 优选使用的被置换醚的种类根据将与该醚置换的环状醚的种类等的不同而不同,但通常优选采用乙醚或二甲醚。特别优选使用乙醚。这是由于 BF_3 -乙醚配合物可以作为市售品得到的缘故。

[0042] 在上述混合工序中,对 BF_3 -被置换醚配合物和环状醚的混合比例没有特殊限定。通常 BF_3 -被置换醚配合物:环状醚的摩尔比约为 $1 : 0.5 \sim 2.0$ 是合适的,优选例如 $1 : 0.9 \sim 1.5$ (典型地是 $1 : 1 \sim 1.3$) 程度。通过使环状醚的当量比 BF_3 -被置换醚配合物多(例如以摩尔数计算,过量 $5 \sim 30\%$ 左右)将它们混合,可以高效生成 BF_3 -环状醚配合物。

[0043] 对 BF_3 -被置换醚配合物和环状醚混合后搅拌该混合物时的温度没有特殊限定。通常可使反应体系保持液态的温度(换而言之,可以使上述醚交换反应作为液相反应进行的温度)是合适的,例如优选采用 $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 程度的温度。既可以从能耗等方面考虑,在室温(典型地是 $10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 程度)下搅拌,也可以出于促进醚交换反应进行等的目的,在加热条件下(例如 $35^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$) 搅拌。

[0044] 作为在上述除去工序中从反应体系内除去 BF_3 -被置换醚配合物的被置换醚部的方法,可以列举出例如,流通氮气、氩气等惰性气体的方法、加热的方法、减压的方法等。也可以将这些方法适当组合使用。

[0045] 作为在流通上述惰性气体的除去方法中使用的惰性气体,可以列举出氮气、氩气等。在流通这些惰性气体时,优选将上述混合物在室温 $\sim 60^\circ\text{C}$ 程度下搅拌。对搅拌时间没有特殊限定,通常 50 小时以上(例如 50 小时 ~ 150 小时程度)是合适的。此外,在上述通过加热进行除去的方法中,优选的加热温度根据使用的 BF_3 -被置换醚配合物和环状醚的种类的不同而不同,但通常 $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 的范围是合适的。此外,在上述通过减压进行除去的方法中,优选的真空度根据使用的 BF_3 -被置换醚配合物和环状醚的种类的不同而不同,但

通常 $2.5 \times 10^4 \sim 700 \times 10^4 \text{Pa}$ (大约 200mmHg \sim 500mmHg) 程度是合适的。

[0046] 本发明所涉及的电解液,含有本文公开的任一种 BF_3 -环状醚配合物(可以通过本文公开的任一方法制造出的 BF_3 -环状醚配合物。)作为主溶剂。优选构成电解液的溶剂的 60 质量%以上是 BF_3 -环状醚配合物,更优选为 75 质量%以上,进而优选为 90 质量%以上。还可以是上述溶剂实质全部都是 BF_3 -环状醚配合物。此外,在含有环状醚的结构不同的多种 BF_3 -环状醚配合物的情况中,优选它们的总量占溶剂全体中的比例在上述范围。

[0047] 本文公开的电解液可以含有上述 BF_3 -环状醚配合物以外的溶剂作为副成分(副溶剂)。例如在 BF_3 -环状醚配合物的熔点高于 10°C 的情况中(在组成中含有多种 BF_3 -环状醚配合物的情况中是这些配合物的混合物在 10°C 以上凝固的情况),优选使用熔点比该 BF_3 -环状醚配合物低的溶剂作为副溶剂。优选可以与 BF_3 -环状醚配合物均相混合的溶剂。

[0048] 作为副溶剂使用的材料,可以列举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)等的碳酸酯类;甲乙醚、二丙醚等醚类;甲氧基丙腈、乙腈等腈类;乙酸甲酯等酯类;三乙胺等胺类;甲醇等醇类;丙酮等酮类等。既可以单独使用其中的一种,也可以将两种以上组合使用。其中优选使用选自碳酸酯类中的一种或两种以上。作为上述副溶剂还可以使用环状醚。例如可以是除了含有作为主溶剂的 BF_3 -环状醚配合物以外,还含有该配合物所对应的环状醚作为副溶剂的电解液。作为可以作为上述副溶剂使用的材料的其它例子,可以列举出,环状醚以外的有机物质(例如链状醚)与 BF_3 配位而成的 BF_3 配合物。

[0049] 本文公开的电解液中所含的支持电解质,只要可以在以上述 BF_3 -环状醚配合物为主成分的溶剂中溶解即可,没有特殊限定。上述电解液可以按照其用途来含有适当的支持电解质。可以使用例如各种的锂盐、钠盐、季铵盐等作为支持电解质。特别优选含有锂盐作为支持电解质的电解液。这种组成的电解液可以作为锂二次电池(锂离子电池等)的电解液使用。

[0050] 作为上述锂盐,可以使用已知在锂二次电池的电解液中发挥支持电解质功能的各种锂盐。本文公开的电解液可以是含有例如选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (下文中有时记作“LiTFSI”)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (下文中有时记作“LiBETI”)、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiClO_4 等中的一种或两种以上的锂盐作为支持电解质的电解液。

[0051] 对支持电解质的浓度没有特殊限定,通常优选至少在 25°C 下支持电解质可稳定溶解(例如未发现该电解质的析出等现象)那样的浓度。例如,优选在 1kg 的电解液中含有约 0.1 摩尔以上(例如约 0.1 \sim 3 摩尔)支持电解质的电解液,更优选含有约 0.2 摩尔以上(例如约 0.2 \sim 2 摩尔)的电解液。

[0052] 这种组成的电解液可以通过准备例如 BF_3 -环状醚配合物,将该配合物和支持电解质的混合在一起来配制。其中,上述 BF_3 -环状醚配合物可以通过利用上述醚交换反应来制造 BF_3 -环状醚配合物,从而准备。在作为电解液的溶剂并用 BF_3 -环状醚配合物和其它溶剂的情况中,只要将这些混合溶剂与上述支持电解质混合在一起即可。或者,使锂盐溶解在溶剂构成成分的一部分中,然后将该锂溶液与剩余的溶剂构成成分混合在一起。作为该混合操作,优选在干燥的惰性气体(例如氮气)氛围中进行。

[0053] 本文公开的电解液可以作为各种电化学器件(电池、传感器等)的电解液使用。优选作为电池用电解液使用。这里所述的“电池”是指可以输出电能的所有蓄电装置,其含

义包括一次电池和二次电池。此外，“二次电池”的含义包括锂二次电池、镍氢电池、镍镉电池等所谓的蓄电池以及双电层电容器等蓄电元件。特别适合作为锂二次电池（典型地是锂离子电池）的电解液。

[0054] 上述锂二次电池一般具有下述构成：将具有可吸藏和释放锂离子的电极活性物质的正极和负极、以及电解液一起装入容器（可以是层合膜制的容器等）中。

[0055] 作为正极活性物质，可以使用在一般的锂二次电池中使用的层状结构的氧化物系正极活性物质、尖晶石结构的氧化物系正极活性物质等。可以使用例如以锂钴系复合氧化物（例如 LiCoO_2 ）、锂镍系复合氧化物（典型地是 LiNiO_2 ）、锂锰系复合氧化物（例如 LiMn_2O_4 ）等为主成分的正极活性物质。上述正极可以具有下述形态：将上述正极活性物质与根据需要使用的导电材料、粘合剂（粘结剂）等一起作为正极复合材料附着在正极集电体上。作为导电材料，可以使用炭黑（乙炔黑等）之类的碳材料、镍粉等导电性金属粉末等。作为粘合剂，优选使用例如聚 1,1-二氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、乙烯 / 四氟乙烯共聚物 (ETFE) 等氟系树脂。作为正极集电体，可以使用以铝、镍、钛、不锈钢等为主体的棒状体、板状体、箔状体、网状体等。

[0056] 作为负极活性物质，可以使用例如天然石墨、中间相碳微球 (MCMB)、高取向性石墨 (HOPG)、硬碳、软碳等碳材料。作为负极活性物质的其它例子，可以列举出锂、锡等的单质或合金之类的金属材料。进而作为其它例子，可以列举出金属氧化物（例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_6\text{O}_{12}$ 等的钛酸锂）、金属硫化物、金属氮化物之类的金属化合物。上述负极可以具有下述形态：将上述负极活性物质与根据需要使用的粘合剂（粘结剂）等一起作为负极复合材料附着在负极集电体上。作为粘合剂，可以使用正极中使用的同样的粘合剂。作为负极集电体，可以使用以铜、镍、铝、不锈钢等为主体的棒状体、板状体、箔状体、网状体等。

[0057] 本文公开的电解液适合于具有下述构成的锂二次电池：在正极和负极的至少一者（典型地是至少负极）中，使用至少部分具有石墨结构的碳材料（天然石墨等）作为电极活性物质。这是由于，这种锂二次电池，当使用在含有 BF_3^- 链状醚配合物的溶剂中溶解有支持电解质的电解液时，上述石墨结构容易损伤，而使用本发明的电解液时可以防止或抑制上述损伤的缘故。本发明的电解液特别适合用于具有实质上仅使用石墨作为负极活性物质的电极的锂二次电池。

[0058] 此外，在使用具有石墨结构的碳材料作为活性物质的其它（即锂二次电池以外的）电化学器件中，也同样可以采用本发明的电解液发挥上述的防止石墨结构损伤的效果。

[0059] 本文公开的锂二次电池的代表性构成是在上述正极和上述负极之间夹着隔膜。作为隔膜可以使用与一般的锂二次电池中使用的隔膜同样的隔膜，没有特殊限定。可以使用由例如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚酯、纤维素、聚酰胺等树脂形成的多孔质片、无纺布等。对锂二次电池的形状（容器的外形）没有特殊限定，可以是例如圆筒形、方形、硬币形等形状。

[0060] 下面将对本发明所涉及的实施例进行说明，但并不是想使本发明受这些具体例的限定。

[0061] < 例 1：以 BF_3^- -THP 配合物为溶剂的电解液 >

[0062] 将四氢吡喃 (THP) 3.00g 和 BF_3^- 乙醚配合物 3.95g 装入到反应容器中，在氮气流

下 45℃ 搅拌 3 天, 以进行醚交换反应。然后, 减压蒸馏 2 次, 得到作为无色液体的 $\text{BF}_3\text{-THP}$ 配合物 3.21g。

[0063] 对所得的 $\text{BF}_3\text{-THP}$ 配合物测定 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$, 根据这些 NMR 谱图确定了合成了目标 $\text{BF}_3\text{-THP}$ 配合物。该 $\text{BF}_3\text{-THP}$ 配合物的熔点为 -18.2°C 。谱图数据如下。此外, $^1\text{H-NMR}$ 的结果如图 1 所示, 进而, IR 测定结果如图 2 所示。

[0064] $\text{BF}_3\text{-THP}$

[0065] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 4.2ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.85ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.73ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

[0066] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : 73.3ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 24.7ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 21.5ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

[0067] 在氩气氛围下的手套箱内, 向上述得到的配合物中添加 LiPF_6 , 搅拌混合 24 小时, 配制出在 $\text{BF}_3\text{-THP}$ 配合物中溶解有浓度 0.5mol/kg (有时也表示成“0.5M”。下文中也同样。) LiPF_6 的电解液。以同样方式配制出在 $\text{BF}_3\text{-THP}$ 配合物中溶解有 0.5mol/kg 的 LiTFSI 的电解液。

[0068] < 例 2 : 以 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 配合物为溶剂的电解液 >

[0069] 对市售的三氟化硼四氢呋喃 ($\text{BF}_3\text{-THF}$) 配合物进行减压蒸馏, 用金属锂处理, 再进行精馏以纯化。在氩气氛围的手套箱内, 向上述纯化后的 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 配合物 (熔点 -3.7°C) 中添加 LiPF_6 , 搅拌混合 24 小时, 从而配制出在 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 配合物中溶解有 0.1mol/kg 的 LiPF_6 的电解液。以同样方式配制出在 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 配合物中溶解有 0.1mol/kg 的 LiBF_4 的电解液。再以同样方式配制出在 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 配合物中溶解了浓度分别为 0.1mol/kg、0.5mol/kg、1.0mol/kg、2.0mol/kg 的 LiTFSI 的电解液。

[0070] < 例 3 : 以 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 配合物为溶剂的电解液 >

[0071] 将 2-甲基四氢呋喃 (2MeTHF) 5.9g 和 $\text{BF}_3\text{-乙醚}$ 配合物 10.0g 加入到反应容器中, 氮气流下在 40°C 下搅拌 2 天, 从而进行醚交换反应。然后, 进行减压蒸馏、金属锂处理和精馏, 从而得到作为无色液体的 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 配合物 4.6g。

[0072] 测定所得的 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$, 根据该结果确定合成了目标 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 配合物。该 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 配合物的熔点为 -37.5°C 。谱图数据如下。

[0073] $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$

[0074] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 4.9ppm (s : OCHCH_3), 4.3ppm (d : $\text{CH}_2\text{OCHCH}_3$), 2.4ppm (q : OCHCH_3CHH), 2.2ppm (q : $\text{OCHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.8ppm (q : $\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{CHH}$), 1.48ppm (d : $\text{CH}_2\text{OCHCH}_3$)

[0075] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : 84.1ppm ($\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{C}$), 72.6ppm (COCHCH_3), 32.9ppm (OCHCH_3C), 24.3ppm (OCHCH_3CC), 20.3ppm (OCHCH_3)

[0076] 在氩气氛围的手套箱内, 向上述得到的配合物中添加 LiPF_6 , 搅拌混合 24 小时, 从而配制出在 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 配合物中溶解有 0.1mol/kg 的 LiPF_6 的电解液。以同样方式配制出在 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 配合物中溶解有 0.5mol/kg 的 LiTFSI 的电解液。

[0077] [表 1]

[0078]

溶剂	支持电解质	支持电解质浓度 [mol/kg]	简称
THP	LiPF ₆	0.5	0.5M LiPF ₆ THP·BF ₃
THP	LiTFSI	0.5	0.5M LiTFSI THP·BF ₃
THF	LiPF ₆	0.1	0.1M LiPF ₆ THF·BF ₃
THF	LiTFSI	0.1	0.1M LiTFSI THF·BF ₃
THF	LiTFSI	0.5	0.5M LiTFSI THF·BF ₃
THF	LiTFSI	1.0	1.0M LiTFSI THF·BF ₃
THF	LiTFSI	2.0	2.0M LiTFSI THF·BF ₃
THF	LiBF ₄	0.1	0.1M LiBF ₄ THF·BF ₃
2MeTHF	LiPF ₆	0.1	0.1M LiPF ₆ 2MeTHF·BF ₃
2MeTHF	LiTFSI	0.5	0.5M LiTFSI 2MeTHF·BF ₃

[0079] [电化学稳定性的评价]

[0080] 对例 1 ~ 3 配制出的电解液 (参照表 1) 中的含有 LiPF₆ 作为支持电解质的电解液测定氧化电位。氧化电位的测定是通过线性扫描伏安法进行的,使用了以铂作为工作电极,以金属锂作为辅助电极和参比电极的密闭二极式电池。测定时,将工作电极的电位从浸渍电位向高电位侧扫描。测定温度为 30℃、扫描速度为 0.1mV/秒。作为对比,改变组成配制电解液,使各电解液的溶剂从 BF₃-环状醚配合物变为相应的环状醚,以同样方式测定氧化电位。这些结果如表 2 所示。

[0081] [表 2]

[0082]

BF ₃ -环状醚配合物	氧化电位	环状醚	氧化电位
BF ₃ -THF	4.8V	THF	4.3V
BF ₃ -2MeTHF	5.3V	2MeTHF	4.7V
BF ₃ -THP	5.5V	THP	5.3V

[0083] 如表 2 所示,对于 THF、2MeTHF 和 THP 中的任一种环状醚的 BF₃ 配合物而言,与相应的环状醚 (对比) 相比,氧化电位均明显提高。换言之,电化学的稳定性提高。特别是,2MeTHF 和 THP 的 BF₃ 配合物具有高于 5V 的耐氧化性。该结果暗示了,这些配合物可以作为 5V 级的二次电池的电解液使用。此外确认了结构为在 THF 的醚环的 2 位上导入了甲基的 2MeTHF 的 BF₃ 配合物显示出比 THF 的 BF₃ 配合物更高的耐氧化性。

[0084] [离子传导性评价]

[0085] 测定例 1 配制出的电解液的离子导电率 σ [S/cm]。测定是通过交流阻抗法进行的,使用了具有不锈钢 (SUS) 电极的密闭二极式电池。梯度性提高测定温度,测定各温度下的离子导电率。作为对比,将各电解液的溶剂从 BF₃-环状醚配合物变为相应的环状醚,以同样的方式测定所得电解液的离子导电率。所得的结果如下表和图 3 所示。

[0086] 表 3

表 4

[0087]

0.5mol/kg LiPF ₆ THP·BF ₃		0.5mol/kg LiTFSI THP·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]	T [°C]	σ [mS/cm]
-40	0.01	-40	0.03
-21	0.46	-20	0.35
1	2.43	0.2	5.64
20	5.85	21	19.9
40	9.52	40	32.6
60	12.6	60	43.7
80	19.1	80	56.0

[0088] 表 5

表 6

[0089]

0.5mol/kg LiPF ₆ THP		0.5mol/kg LiTFSI THP	
T [°C]	σ [mS/cm]	T [°C]	σ [mS/cm]
-40	6.54	-40	0.16
-20	10.3	-20	0.92
0	13.8	0.2	3.12
20	16.5	21	5.08
40	18.8	40	5.57
60	20.5	60	5.86
80	21.3	80	5.92

[0090] 如这些图表所示, 尽管 BF₃-THP 的熔点较高, 为 -18.2°C, 但在 BF₃-THP 中溶解了 0.5M 的 LiPF₆ 的电解液显示出了较好的离子传导性, 在 -20°C 下的离子导电率 σ 为 10⁻¹mS/cm 数量级。此外, 在 BF₃-THP 中溶解有 0.5M 的 LiTFSI 的电解液显示出比使用 EC-DEC 系溶剂 (碳酸酯系溶剂) 的以往一般的锂二次电池用电解液更高的离子传导性, 在室温以上的温度区域的离子导电率 σ 为 10mS/cm 数量级。

[0091] 以与上述同样的方式测定例 2 配制出的电解液的离子导电率 σ [S/cm]。此外, 作为对比, 以同样方式测定不含支持电解质的 BF₃-THF 配合物的离子导电率 σ。所得的结果如下表和图 4 所示。

[0092] 表 7

表 8

[0093]

0.1mol/kg LiPF ₆ THF·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-40	1.2×10 ⁻⁴
-20	7.5×10 ⁻³
0.2	1.2
25	2.1
50	3.2

[0094] 表 9

[0095]

0.5mol/kg LiTFSI THF·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-20	1.7×10 ⁻³
0.0	0.61
25	1.21
50	2.13

表 10

0.1mol/kg LiBF ₄ THF·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-0.3	1.2×10 ⁻⁴
25	0.16
50	0.27

THF·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
25	0.11
50	0.16

[0096] 如这些图表所示,在 BF₃-THF 中溶解有 0.1M 的 LiPF₆ 的电解液,尽管锂盐浓度较低,但仍显示出较好的离子传导性,在 25°C 下的离子导电率 σ 为 2.1mS/cm。在 BF₃-THF 中溶解有 0.1M 的锂盐的电解液在低温区域下的离子导电率大幅降低。这是由于 BF₃-THF 的熔点较高,为 -3.7°C 的缘故。此外还发现了,当锂盐的浓度变高时,有凝固点降低,低温特性提高的倾向。在 BF₃-THF 中溶解有 2.0M 的 LiTFSI 的电解液显示出比使用 EC-DEC 系溶剂的以往一般的锂二次电池用电解液更高的值,在 -20°C 下的离子导电率 σ 为 2.4×10⁻¹mS/cm。

[0097] 以与上述同样的方式对例 3 配制出的电解液测定离子导电率 σ [S/cm]。所得的结果如下表和图 5 所示。

[0098] 表 11

表 12

[0099]

0.1mol/kg LiPF ₆ 2-MeTHF·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-20.0	0.4
0.6	1.0
25.4	2.1
40.5	2.9
60.2	3.5

0.5mol/kg LiTFSI 2-MeTHF·BF ₃	
T [°C]	σ [mS/cm]
-30.5	0.1
-10.2	0.3
20.2	1.0
40.5	1.6
60.3	1.9
80.3	3.0

[0100] 如这些图表所示,以 BF₃-2MeTHF 为溶剂的电解液显示出较高的离子传导性,在 0°C

以上的温度区域的离子导电率 σ 为 10^0 mS/cm 数量级, 在 -10°C 以下的温度区域也为 10^{-1} mS/cm 数量级。此外, 在 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 中溶解有 1M 的 LiPF_6 的电解液, 尽管锂盐浓度较低, 但仍然显示出较好的离子传导性, 在 25°C 下离子传导性为 2.1 mS/cm。此外, 与以 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 为溶剂的电解液相比, 以 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 为溶剂的电解液在低温下的离子导电率更高, 这与 $\text{BF}_3\text{-2MeTHF}$ 的熔点 (-37.5°C) 比 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 的熔点 (-3.7°C) 显著低有关。

[0101] [石墨结构的观察]

[0102] 将作为正极活性物质的 LiCoO_2 与炭黑 (CB) 和聚 1,1-二氟乙烯 (PVDF) 以及 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合在一起, 配制正极合剂糊。将该糊涂布在铝箔 (正极集电体) 上, 并干燥, 从而制作出在集电体的一面上具有正极活性物质层的正极片。将该正极片冲裁成预定尺寸, 制成正极。

[0103] 将作为负极活性物质的石墨与 PVDF 和 NMP 混合在一起, 配制出负极合剂糊。将该糊涂布在铜箔 (负极集电体) 上, 并干燥, 从而制作出在集电体的一面上具有负极活性物质层的负极片。将该负极片冲裁成预定尺寸, 制成负极。

[0104] 向例 1 制作出的 0.5M $\text{LiTFSI THF} \cdot \text{BF}_3$ 中添加 DMC, 配制出含有 10 质量% 的 DMC 的电解液 (电解液 A)。使上述正极和负极夹着隔膜 (这里使用多孔质聚丙烯片。) 对向配置, 将它们与上述电解液 A 一起装入到不锈钢制容器中, 构建出直径 20mm、厚度 3.2mm 的硬币型 (2032 型) 锂离子电池。

[0105] 以电流密度 $0.57\text{mA}/\text{cm}^2$ 、0.5C、截止电压 4.2V-2.5V 的条件对上述锂离子电池进行 3 次循环充放电。然后, 拆开该电池, 使用扫描电镜 (SEM) 观察负极活性物质层的表面状态。所得的 SEM 照片如图 6 所示。

[0106] 向例 2 制作出的 1.0M $\text{LiTFSI THF} \cdot \text{BF}_3$ 电解液中添加 DMC, 配制出含有 10 质量% 的 DMC 的 1.0M $\text{LiTFSI THF} \cdot \text{BF}_3$ 电解液 (电解液 B)。除了使用电解液 B 来代替电解液 A 以外, 以与上述同样的方式进行 3 次循环充放电, 然后用 SEM 观察负极活性物质层的表面状态。所得的 SEM 照片如图 7 所示。

[0107] 向 $\text{BF}_3\text{-乙醚} (\text{Et}_2\text{O})$ 配合物中添加混合 LiTFSI , 配制出在该 $\text{BF}_3\text{-乙醚}$ 配合物中溶解有 1.0M 的 LiTFSI 的溶液 ($1.0\text{M LiTFSI Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$)。向该溶液中添加 DMC, 配制出含有 10 质量% DMC 的 1.0M $\text{LiTFSI Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 电解液 (电解液 C)。除了使用电解液 C 来代替电解液 A 以外, 以与上述同样的方式进行 3 次循环充放电, 然后用 SEM 观察负极活性物质层的表面状态。所得的 SEM 照片如图 8 所示。

[0108] 如图 8 所示, 对于以 $\text{BF}_3\text{-链状醚}$ 配合物 (这里为 $\text{BF}_3\text{-乙醚}$ 配合物) 为主溶剂的电解液的情况, 在充放电后的负极活性物质层中观察到了石墨结构的损伤 (层剥离)。而如图 6 和图 7 所示, 以 $\text{BF}_3\text{-环状醚}$ 配合物为主溶剂的电解液 A 和 B, 在充放电后的负极活性物质层中没有发现石墨结构的剥离, 石墨粒子的形状清晰。也就是说, 通过使用 $\text{BF}_3\text{-环状醚}$ 配合物来代替 $\text{BF}_3\text{-链状醚}$ 配合物作为电解液的主溶剂, 防止了石墨结构损伤。

[0109] 上面对本发明的具体例进行了具体说明, 但这些只是举例, 并不是要限定权利要求保护的范围。权利要求所记载的技术也包括上述列举出的具体例的各种变形和变化的情况。

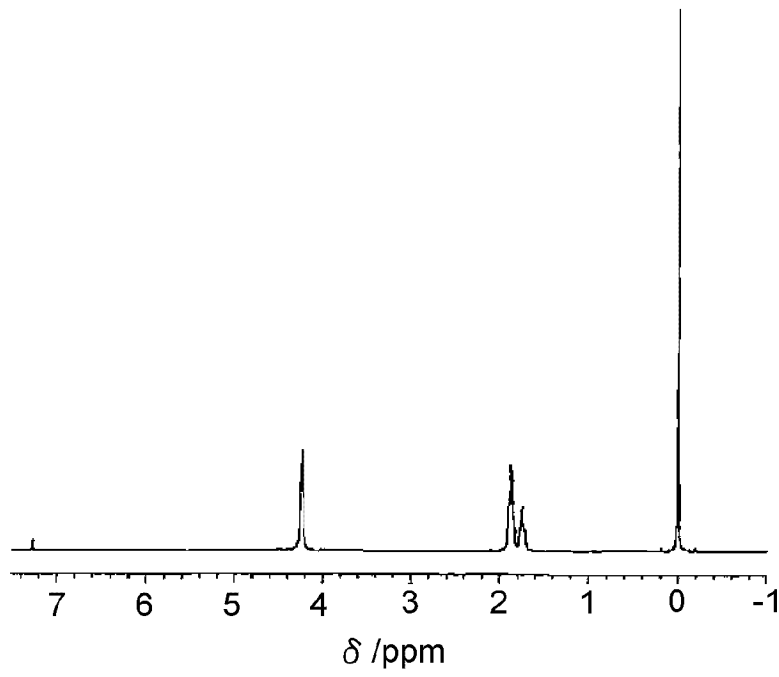


图 1

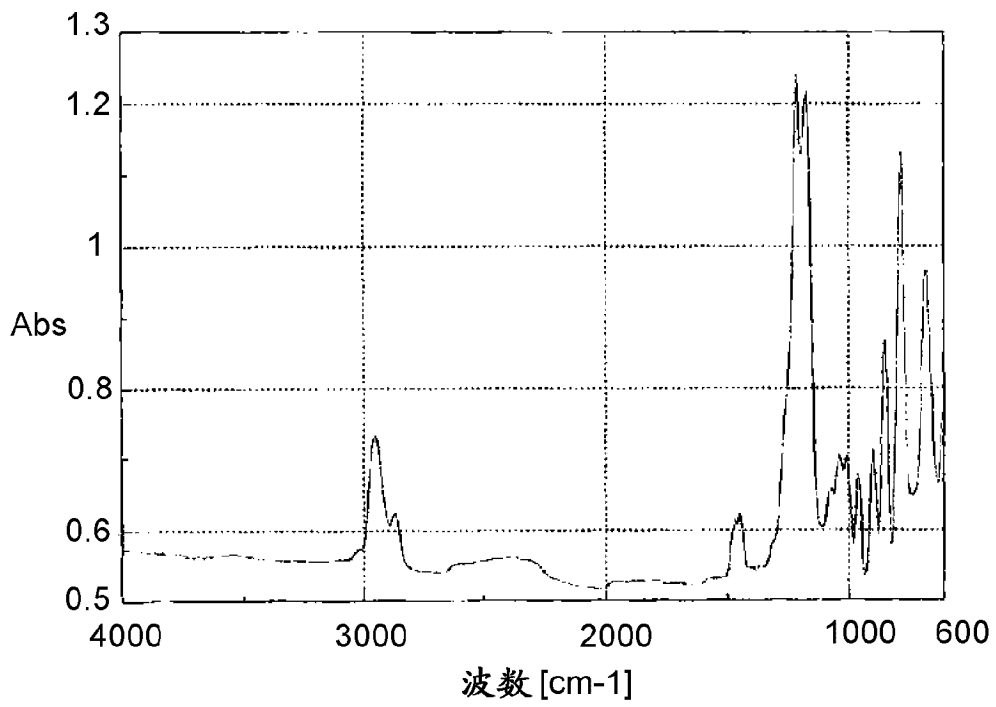


图 2

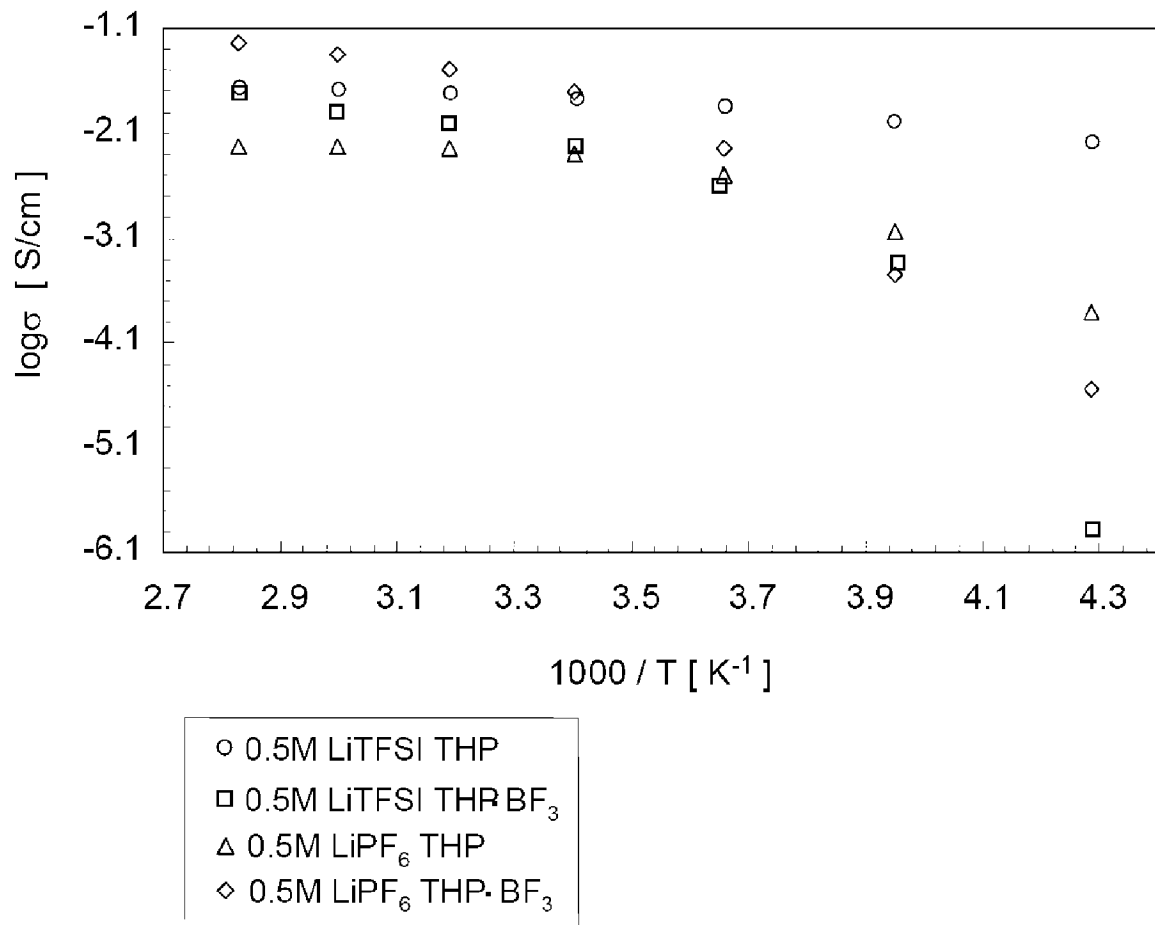


图 3

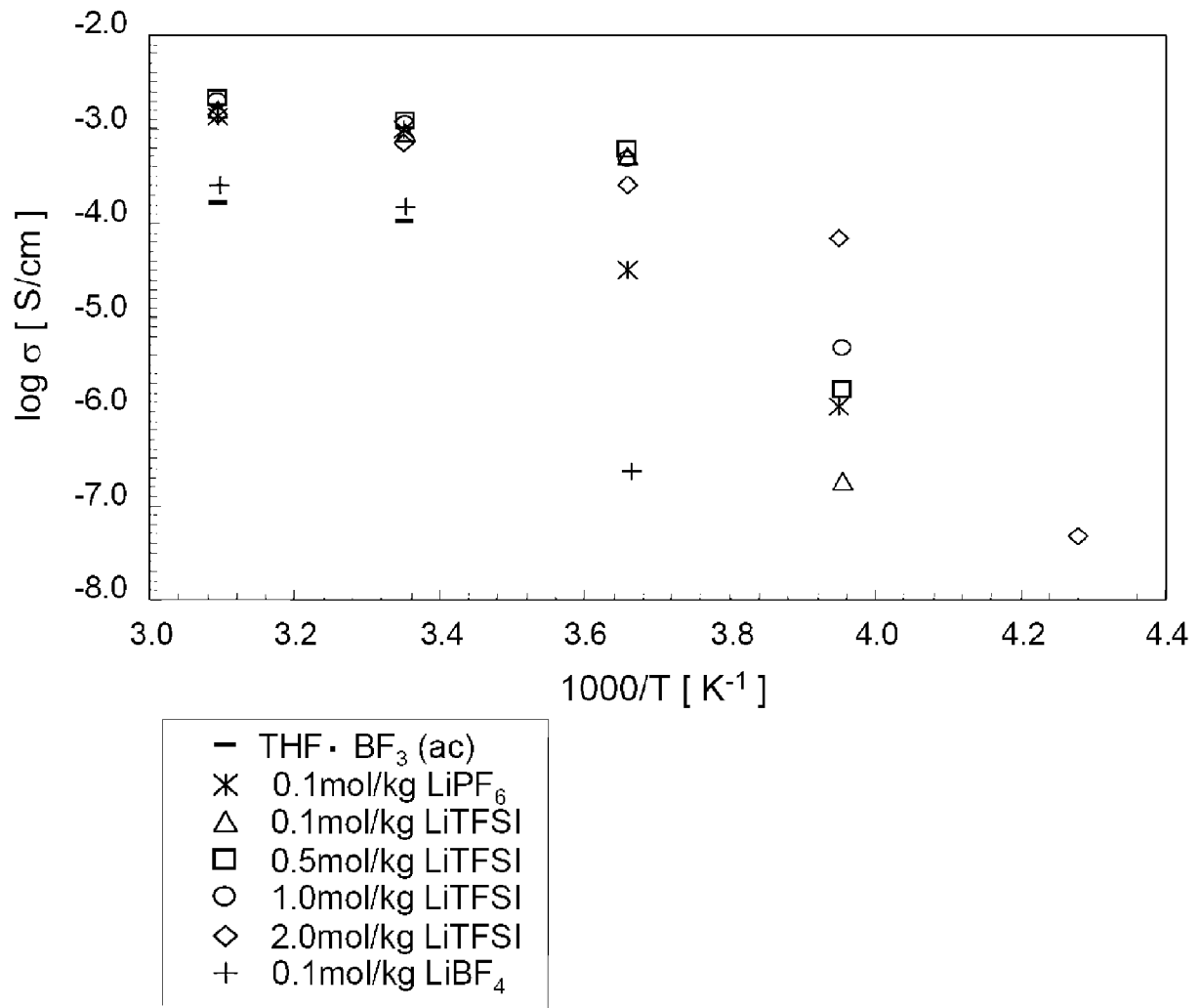


图 4

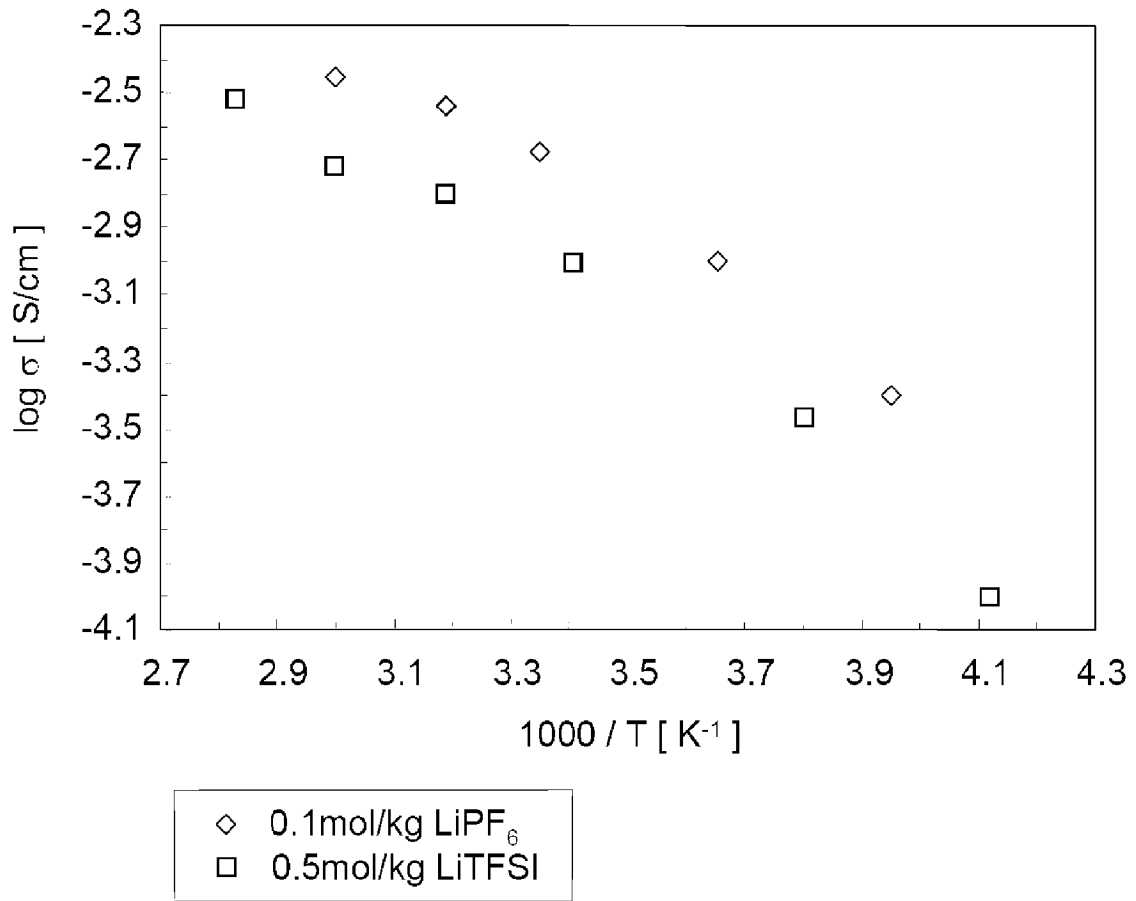
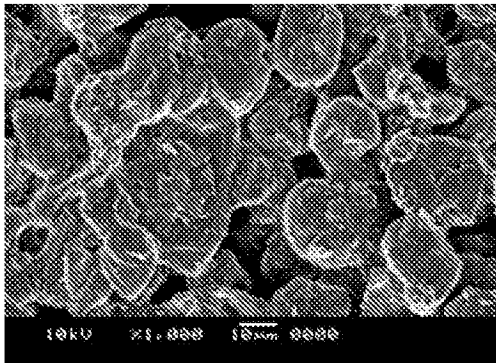
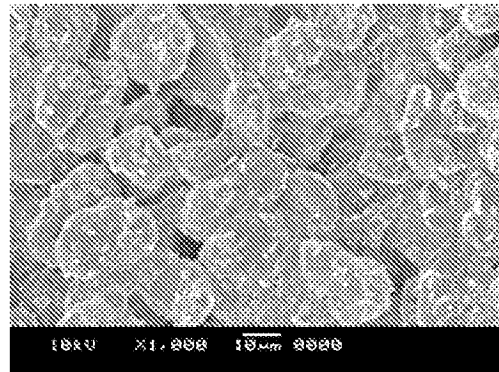


图 5



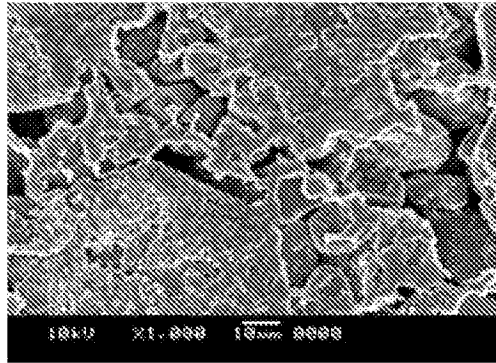
10µm

图 6



10µm

图 7



10µm

图 8